



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09D 161/20, 167/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/10713 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juli 1991 (25.07.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00059 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Januar 1991 (16.01.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 01 672.2 22. Januar 1990 (22.01.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/ DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HINTZE-BRÜNING, Horst [DE/DE]; Karl-Immermann-Straße 32, D-4400 Münster (DE). ROLL, Joachim [DE/DE]; Straßburger Weg 56, D-4400 Münster (DE).		(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Pa- tent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Pa- tent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Pa- tent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Pa- tent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Pa- tent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Pa- tent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: AQUEOUS COATING COMPOSITION, IN PARTICULAR FOR COATING FINISH FILMS AND CONTINU- OUS EDGES, AND PROCESS FOR COATING FINISH FILMS AND CONTINUOUS EDGES (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG, INSBESONDERE ZUR BESCHICHTUNG VON FINISH-FOLIEN UND ENDLOSKANTEN SOWIE VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON FINISH-FOLIEN UND ENDLOSKANTEN (57) Abstract The invention relates to acid-cured aqueous coating compositions, in particular for coating finish films and continuous edges, which contain aminoplast resin and hydroxylated polyester, characterized in that the polyester is produced from: (a) 33 to 55 mol % of dicarboxylic acid constituents consisting of: (a ₁) 50 to 100 mol % of olefinically unsaturated aliphatic dicarboxylic acids, (a ₂) 0 to 50 mol % of saturated aliphatic dicarboxylic acids, (a ₃) 0 to 50 mol % of saturated aromatic dicarboxylic ac- ids and (b) 67 to 45 mol % of polyol constituents consisting of (b ₁) 20 to 90 mol % of at least one monomeric and/or oligom- eric glycol with 2 to 4 carbon atoms per glycol segment and mean molecular weights less than or equal to 200, (b ₂) 5 to 30 mol % of at least one polymeric glycol with 2 to 4 carbon atoms per glycol segment and a mean molecular weight between 300 and 1000 and (b ₃) 0 to 70 mol % of at least one polyol with 2 to 4 OH groups and 4 to 10 carbon atoms per molecule, with the exception of the glycols used as constituent (b ₁). (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft säurehärtende wässrige Beschichtungszusammensetzungen, insbesondere zur Beschich- tung von Finish-Folie und Endloskanten, die Aminoplastharz und hydroxylgruppenhaltigen Polyester enthalten, dadurch ge- kennzeichnet, daß der Polyester hergestellt worden ist aus: a) 33 bis 55 Mol-% Dicarbonsäurekomponente aus: a ₁) 50 bis 100 Mol-% olefinisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, a ₂) 0 bis 50 Mol-% gesättigten aliphatischen Dicarbonsäu- ren, a ₃) 0 bis 50 Mol-% gesättigten aromatischen Dicarbonsäuren und b) 67 bis 45 Mol-% Polyolkomponente aus: b ₁) 20 bis 90 Mol-% mindestens eines monomeren und/oder oligomeren Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und mit zahlenmittleren Molekulargewichten kleiner gleich 200, b ₂) 5 bis 30 Mol-% mindestens eines polymeren Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 und b ₃) 0 bis 70 Mol-% mindestens eines Polyols mit 2 bis 4 OH-Gruppen und mit 4 bis 10 C-Atomen pro Molekül, ausgenommen die als Komponente b ₁ eingesetzten Glykole.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Wäßrige Beschichtungszusammensetzung, insbesondere
zur Beschichtung von Finish-Folien und Endloskanten
sowie Verfahren zum Beschichten von Finish-Folien und
10 Endloskanten

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wäßrige
Beschichtungszusammensetzungen, insbesondere zur Be-
15 schichtung von Finish-Folien und Endloskanten, ent-
haltend eine Lackkomponente I, die

- 20 A) 15 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 55 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I,
eines oder mehrerer wasserverdünnbarer Mela-
min- und/oder Harnstoffharze
- 25 B) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I,
eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Poly-
ester sowie
- 30 C) ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. üb-
liche Hilfs- und Zusatzstoffe und

1 D) ggf. Verdünnungsmittel

enthält und eine Lackkomponente II, die 0,5 bis
50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kom-
5 ponenten A bis C, eines sauren Härtungskatalysa-
tors enthält.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verfahren zur
Beschichtung von Finish-Folien und Endloskanten unter
10 Verwendung dieser wäßrigen Beschichtungszusammen-
setzungen.

Imprägnierte Papiere, die auf Platten verpreßt eine
Vorbereitung im Sinne einer Grundierung darstellen
15 (Grundierfolie) oder häufig auch eine dekorative Wir-
kung entfalten (Dekorfolie), sind in der Möbel- und
Plattenindustrie seit langem bewährt. Die Folien müs-
sen nach dem Verpressen auf Span- oder Hartfaser-
platten überlackiert werden.

20 Dieser zusätzliche Arbeitsgang entfällt beim Einsatz
von Finishfolie, die im Anschluß an die Imprägnierung
bereits beim Folienhersteller lackiert wird. Die so
erhaltenen Finishfolien und Endloskanten (zur konti-
nuierlichen Kantenbeschichtung) werden als Rollenware
25 an die Möbel- und Plattenindustrie geliefert, wo sie
unter Hitze- und/oder Druckeinwirkung mit Substraten,
wie z.B. Span- oder Hartfasernplatten verleimt wer-
den. Auf diese Weise werden Flächen erhalten, die in
der Regel keiner weiteren Lackierung mehr bedürfen,
30 also "preßfallend" weiterverarbeitet werden können.
Für dieses Verfahren geeignete Lacke sind beispiels-
weise in der DE-OS 23 16 158 beschrieben.

¹Durch die Entwicklung spezieller, wasserabweisender Porendruckfarben sind auch Finish-Folien mit einer dreidimensionalen Porenstruktur verfügbar, die eine treffliche Imitation eines Holzfurniers darstellen⁵ (vgl. z.B. DE-OS 32 47 677; US-PS-3,811,915 und DE-OS 30 24 391). Auch diese Folien werden in der Regel ohne eine weitere Lackierung weiterverarbeitet.

¹⁰Um bestimmte Oberflächen, bei denen besonders hohe Anforderungen an die Qualität gestellt werden, wie z.B. Schrankfronten, optisch aufzuwerten und/oder um Transportschäden, die an der Lackschicht entstanden sind, auszubessern, werden derartige Finish-Folien¹⁵ und Endloskanten allerdings gegebenenfalls teilweise überlackiert. Für diese Überlackierung werden konventionelle Holzlacke eingesetzt, beispielsweise säurehärtende Lacke, Lacke auf Basis von Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen und Nitrocellulose.

20

Die Haftung dieser Lacke auf den Finishfolien wurde in der Vergangenheit so erzielt, daß entweder eine mechanische Vorbehandlung (Anschleifen) der Lackober-²⁵flächen durchgeführt wurde, oder die Dekorfolien mit speziellen, wasserverdünnbaren Beschichtungsmitteln überlackiert wurden, die nach ihrer Trocknung und Verpressung ohne Vorbehandlung überlackierbar waren.

³⁰Nach entsprechender Vorbehandlung bzw. durch Weichmacherzusatz überlackierbare Beschichtungsmittel sind beispielsweise in der DE-OS 23 16 158 beschrieben.

35

1

Derartige spezielle Beschichtungsmittel enthalten einen hohen Anteil von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, Weichmachern, ohne die eine ausreichende Haftung der Lacke auf der Folie nicht gegeben ist. Dieser hohe Weichmacheranteil derartiger Beschichtungsmittel führt aber dazu, daß die mit diesen Beschichtungsmitteln lackierten und nicht mit einem anderen Lack überlackierten Folien schlechte Gebrauchseigenschaften, wie z.B. schlechte Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Vergrauungsstabilität aufweisen. Weiterhin kann dieser hohe Weichmacheranteil zu einer Emission der niedermolekularen Weichmacher bei den in der Praxis üblichen Trocknungsbedingungen oder zu einer langsamen Emission aus dem Lackfilm und damit verbundenem Filmabbau sowie Vergrauung führen.

Schließlich sind aus der DE-PS 31 19 380 flüssige Überzugsmittel auf der Basis von Aminoplastharzen und hydroxylgruppenhaltigen Polyestern bekannt, bei denen die Polyester hergestellt worden sind aus einer Mischung aus überwiegend aromatischen Dicarbonsäuren und ggf. aliphatischen Dicarbonsäuren als Säurekomponente und überwiegend (cyclo)aliphatischen Diolen sowie ggf. Polyolen mit 3 bis 5 Hydroxylgruppen und 3 bis 6 C-Atomen. Kennzeichnend ist die Verwendung von Hydroximethylhydroxipropylcyclohexan als eine oder alleinige Alkoholkomponente zur Herstellung der Polyester.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, wäßrige Beschichtungszusammensetzungen für die Beschichtung von Finishfolien, Endloskanten und Holzwerkstoffen zur Verfügung zu stellen, die auch ohne Überlackierung zu Beschichtungen mit guten Ge-

1 brauchseigenschaften, wie z.B. guter Kratzfestigkeit,
Chemikalienbeständigkeit und Vergrauungsstabilität
führen. Insbesondere sollten diese Lacke aber auch
mit den konventionellen Lacken gut überlackierbar
5 sein und eine gute Haftung dieser konventionellen
Lackschicht auf der in Rede stehenden Beschichtung
zeigen. Schließlich sollten sie emissionsarm trocken-
bar sein, d.h. daß unter den in der Praxis üblichen
Trocknungsbedingungen außer den bei der Vernetzung
10 freiwerdenden Kondensationsabspaltprodukten keine
weiteren organischen Stoffe, wie z.B. flüchtige
Weichmacher, emittiert werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch wäßrige
15 Beschichtungszusammensetzungen, enthaltend eine Lack-
komponente I, die

- A) 15 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 55 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I,
20 eines oder mehrerer wasserverdünnbarer Mela-
min- und/oder Harnstoffharze
- B) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I,
25 eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Poly-
ester sowie
- C) ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. üb-
liche Hilfs- und Zusatzstoffe und
30
- D) ggf. Verdünnungsmittel

enthält und eine Lackkomponente II, die 0,5 bis
50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kompo-
35 nenten A bis C, eines sauren Härtungskatalysators
enthält, gelöst. Die Beschichtungszusammensetzungen

¹ sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Komponente B eingesetzten Polyester hergestellt worden sind aus

- a) 33 bis 55 Mol-% Dicarbonsäuren und
- 5 b) 67 bis 45 Mol-% Di- und/oder Polyolen,

wobei die Dicarbonsäurekomponente a eine Mischung aus

10 a₁) 50 bis 100 Mol-% mindestens einer olefinisch ungesättigten, aliphatischen Dicarbonsäure

a₂) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer gesättigten, aliphatischen Dicarbonsäure und

15 a₃) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure

und die Di- und/oder Polyolkomponente b eine Mischung aus

20

b₁) 20 bis 90 Mol-% mindestens eines monomeren und/- oder oligomeren Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und mit zahlenmittleren Molekulargewichten kleiner gleich 200

25

b₂) 5 bis 30 Mol-% mindestens eines polymeren Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 und

30

b₃) 0 bis 70 Mol-% mindestens eines Polyols mit 2 bis 4 OH-Gruppen und mit 4 bis 10 C-Atomen pro Molekül, ausgenommen die als Komponente b₁ eingesetzten Glykole

35 ist, mit der Maßgabe, daß sowohl die Summe der Anteile der Komponenten a₁ bis a₃ als auch die Summe

1 der Anteile der Komponenten b_1 bis b_3 als auch die Summe der Anteile der Komponenten a und b jeweils für sich 100 Mol-% beträgt.

5 Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Beschichtung von Finish-Folien und Endloskanten unter Verwendung dieser wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen Finish-Folien und Endloskanten und deren Verwendung
10 zur Verleimung mit Span- oder Hartfaserplatten.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungszusammensetzung näher erläutert.

15

Bei den in der Lackkomponente I eingesetzten Melamin-Harzen (Komponente A) handelt es sich um allgemein bekannte, in der Regel veretherte Melamin-Aldehyd-Umsetzungsprodukte, bevorzugt Melamin-Formaldehyd-Umsetzungsprodukte. Die Wasserverdünnbarkeit der
20 Melaminharze hängt, abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein sollte, von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanolreihe wasserlösliche Kondensate
25 ergeben. Die größte Bedeutung haben die Hexamethoximethylmelaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

30 Als Beispiele für geeignete Melamin-Harze seien die im Handel unter dem Markennamen Cymel[®] 300, 301, 303 (Hersteller: Dyno Cyanamid, Düsseldorf), Luwipal[®] 068, 066, LR 8789, (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen), Beetle[®] BE 3745 und BE 370 (Hersteller: BIP Chemicals Ltd., Großbritannien), Maprenal[®] MF 900, 904 und 910 (Hersteller: Hoechst AG),
35

¹ Cibamin[®] (Ciba AG, Schweiz), Resimene[®] 714, 745 und 747 (Monsanto) erhältlichen wasserlöslichen Melaminharze genannt. Bevorzugt eingesetzt werden Hexamethoximethylmelaminharze, wie z.B. Cymel[®] 300, 5301, 303; Luwipal[®] 066 und Maprenal[®] MF 900.

Bei den in der Lackkomponente I eingesetzten Harnstoff-Harzen (Komponente A) handelt es sich ebenfalls um bekannte wasserverdünnbare Harnstoff-Aldehyd-Umsetzungsprodukte, bevorzugt wasserverdünnbare Harnstoff-Formaldehyd-Umsetzungsprodukte. Als Beispiele für geeignete Harze seien die im Handel unter dem Markennamen Dynomin[®] UM 15 (Hersteller: Norsk Sprængstof Industrie, Norwegen), Resamin[®] VHW 3525 (Hersteller: Hoechst AG) oder Plastopal[®] (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen) erhältlichen plastifizierten bzw. nicht plastifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Umsetzungsprodukte genannt.

²⁰ Die Melamin- und die Harnstoff-Harze können dabei einzeln oder im Gemisch als Komponente A eingesetzt werden. Der erfindungsgemäße Zweikomponentenlack enthält dabei die Komponente A in einer Menge von 15 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I, d.h. ohne Härterkomponente II.

Zur Vernetzung der Melamin- und/oder Harnstoffharze (Komponente A) enthalten die wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen noch 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I, eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Polyester (Komponente B). Diese Polyester sind erfindungsgemäß aufgebaut aus

- ³ a) 33 bis 55 Mol-% Dicarbonsäuren und
b) 67 bis 45 Mol-% Di- und/oder Polyolen,

1

wobei die Dicarbonsäurekomponente a eine Mischung aus

5 a₁) 50 bis 100 Mol-% mindestens einer olefinisch
 ungesättigten, aliphatischen Dicarbonsäure

 a₂) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer gesättigten,
 aliphatischen Dicarbonsäure und

10 a₃) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer aromatischen
 Dicarbonsäure

und die Di- und/oder Polyolkomponente b eine Mischung
aus

15

 b₁) 20 bis 90 Mol-% mindestens eines monomeren
 und/- oder oligomeren Glykols mit 2 bis 4
 C-Atomen pro Glykolsegment und mit zahlenmitt-
 leren Molekulargewichten kleiner gleich 200

20

 b₂) 5 bis 30 Mol-% mindestens eines polymeren Gly-
 kols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und
 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwi-
 schen 300 und 1000 und

25

 b₃) 0 bis 70 Mol-% mindestens eines Polyols mit 2
 bis 4 OH-Gruppen und mit 4 bis 10 C-Atomen pro
 Molekül, ausgenommen die als Komponente b₁
 eingesetzten Glykole

30 ist, mit der Maßgabe, daß sowohl die Summe der Antei-
le der Komponenten a₁ bis a₃ als auch die Summe
der Anteile der Komponenten b₁ bis b₃ als auch
die Summe der An- teile der Komponenten a und b
jeweils für sich 100 Mol-% beträgt.

35

1

Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Polyester werden erhalten, wenn die Dicarbonsäurekomponente a zu 100 Mol-% aus der Komponente a_1 und/oder die Di- und/oder Polyolkomponente b aus

- b_1) 25 bis 50 Mol-% der Komponente b_1 ,
- b_2) 5 bis 20 Mol-% der Komponente b_2 und
- 10 b_3) 45 bis 70 Mol-% der Komponente b_3

besteht.

Weiterhin bevorzugte Polyester B werden erhalten, 15 wenn die Dicarbonsäurekomponente a zu 100 Mol-% aus der Komponente a_1 und /oder die Di- und/oder Polyolkomponente b aus

- b_1) 75 bis 90 Mol-% der Komponente b_1 und
- 20 b_2) 10 bis 25 Mol-% der Komponente b_2

besteht.

Bevorzugte Polyester werden schließlich auch erhalten, 25 wenn die Polyester B hergestellt worden sind aus

- a) 43 bis 48 Mol-% Dicarbonsäure und
- b) 57 bis 52 Mol-% Di- und/oder Polyol.

30 Als Komponente a_1 geeignet sind alle olefinisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Bevorzugt eingesetzt wird Maleinsäure. Diese Säuren können in Form der freien Säuren, ihrer Anhydride - soweit diese existieren - oder in Form ihrer 35 Veresterungsfähigen Derivate eingesetzt werden.

- 1 Als Komponente a_2 geeignet sind alle gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Ace-
- 5 lainsäure, Sebacinsäure u.ä. Bevorzugt eingesetzt werden Adipinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure und Glutarsäure. Auch diese Säuren können in Form der freien Säuren oder ihrer veresterungsfähigen Derivate (z.B. Anhydride) eingesetzt werden.
- 10 Als Komponente a_3 geeignet sind alle aromatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren u.ä. Bevorzugt werden aromatische Dicarbonsäuren
- 15 eingesetzt, die nicht orthoständig substituiert sind. Besonders bevorzugt werden Phthalsäure und Isophthalsäure sowie deren Mischungen eingesetzt. Diese Säuren können in Form der freien Säuren oder ihrer veresterungsfähigen Derivate (z.B. Anhydride)
- 20 eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete monomere oder oligomere Glykole mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und zahlenmittleren Molekulargewichten ≤ 150 (Komponente

25 b_1) sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, 1,3-Butylenglykol, Butandiol-1,4, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol u.ä. Bevorzugt eingesetzt werden monomere oder oligomere lineare

30 Glykole mit 2 C-Atomen pro Glykolsegment und zahlenmittleren Molekulargewichten ≤ 200 .

Als Komponente b_2 geeignet sind polymere Glykole, mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und zahlen-

35 mittleren Molekulargewichten M_n zwischen 300 und 1000, wie z.B. Polyethylen-, Polypropylen- und Poly-

1 butylenglykol sowie Copolymere aus Ethylenglykol-,
Propylenglykol- und/oder Tetramethylenglykoleinhei-
ten, wobei Polyethylenglykole bevorzugt eingesetzt
werden.

5

Als Komponente b_3 geeignete sind verschiedene Dio-
le, wie z.B. Hexandiol-1,6, Neopentylglykol,
2,2,4-Trimethyl-1,3- pentandiol, 1,4-Dimethylolcyclo-
hexan sowie höherfunktionelle Alkohole, wie z.B. Gly-
10 cerin, Pentaerythrit, Trimethylolethan und Trimethy-
lolpropan.

Bevorzugt eingesetzt wird 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentan-
diol.

15

Diese hydroxylgruppenhaltigen Polyester können nach
den üblichen Verfahren (vgl. z.B. Houben Weyl, Metho-
den der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961) hergestellt wer-
20 den. Sie weisen üblicherweise Hydroxylzahlen zwischen
50 und 300 mgKOH/g sowie im allgemeinen zahlenmitt-
lere Molekulargewichte zwischen 400 und 2000, bevor-
zugt zwischen 500 und 1000 auf. Die eingesetzten Po-
lyester sind üblicherweise flüssig und weisen im all-
25 gemeinen eine möglichst niedrige Viskosität auf.

Zum richtigen Einstellen der zweckmäßigen Verarbei-
tungsviskositäten können sowohl die Lackkomponente I
30 als auch II noch flüssige Verdünnungsmittel enthal-
ten. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel bestehen zu
mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu 95 bis 100 Gew.-%,
bezogen auf die Summe der Gewichtsanteile aller flüs-
sigen Verdünnungsmittel, aus Wasser. Daneben können
35 auch noch organische Lösungsmittel, wie z.B.
ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ke-

1 tone, wie N-Methylpyrrolidon, Butanol, Isopropanol, Ethanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglykol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclo-
5 hexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron, Propylenglykol oder Mischungen davon enthalten sind.

Die Menge an eingesetztem Verdünnungsmittel beträgt i.a. für die Lackkomponente I 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Komponenten der Lackkomponente I. Die Lackkomponente II enthält üblicherweise 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente II, Verdünnungsmittel.

15 Als Härterkomponente (Lackkomponente II) enthält die erfindungsgemäße wäßrige Beschichtungszusammensetzung eine wasserverdünnbare Säure, deren wäßrige Lösung oder eine mit Aminen oder Aminoalkoholen geblockte Säure oder deren wäßrige Lösung. Als wasserverdünnbare
20 re Säuren kommen Phosphorsäure, Maleinsäure, Salzsäure, para-Toluolsulfonsäure und ihre Derivate, Naphthalinsulfonsäure und deren Derivate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte dieser Säuren mit Aminen oder Aminoalkoholen, wie beispielsweise eine
25 wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes der p-Toluolsulfonsäure zum Einsatz. Bei der Formulierung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen als Einkomponentensystem werden die Sulfonsäuren in geblockter Form, beispielsweise als Ammoniumsalz, eingesetzt.

30

Bevorzugt eingesetzt werden para-Toluolsulfonsäure, Salzsäure und Phosphorsäure, wobei para-Toluolsulfonsäure besonders bevorzugt ist. Der Einsatz von Lösungen von para-Toluolsulfonsäure in säurestabilen Acryl-
35 latdispersionen als Härterkomponente weist den Vorteil auf, daß die Oberflächeneigenschaften, insbeson-

1 dere die Flächenüberspannung, verbessert wird. Um ei-
ne möglichst gleichmäßige Verteilung dieses Härtings-
katalysators in den Beschichtungszusammensetzungen zu
erzielen, werden die Säuren oder ihre Derivate bevor-
5 zugt als Lösung in Wasser oder einem wasserverdünnba-
ren Lösungsmittel eingesetzt.

Die Lackkomponenten I und II werden vor der Applika-
tion in einem solchen Verhältnis gemischt, daß auf
10 100 Gewichtsteile der Lackkomponente I, bestehend aus
den Komponenten A bis C (d.h. ohne Ver-
dünnungsmittel), 0,5 bis 50 Gewichts-teile der
reinen Härterkomponente II, d.h. Lackkompo-nente II
ohne Verdünnungsmittel, kommen. Die Topfzeit (Zeit
15 während der das Gemisch verarbeitbar ist) des
erhaltenen Gemisches hängt beispielsweise von der Art
und Konzentration der Härterkomponente und der Verar-
beitungstemperatur ab. Entsprechend den Anforderungen
der Folienhersteller liegen die Topfzeiten der Ge-
20 mische über 24 h. Die Lackkomponenten I und II sind
dagegen getrennt länger als 2 Monate stabil.

In den erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungszu-
sammensetzungen können auch noch übliche Hilfs- und
25 Zusatzstoffe in den üblichen Mengen enthalten sein,
wie beispielsweise 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis
3 Gew.-%, Mattierungsmittel (Kieselsäurederivate...),
0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-%, Wachse
(Polyethylen- und Polypropylenwachse z.B.), 0 bis 2,0
30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-%, Emulgator
(ethoxilierte Alkylphenole, ethoxilierte Fettsäuren),
0 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-%, Ent-
schäumer sowie 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 3
Gew.-% weiterer Additive, wie Weichmacher (ethoxi-
35 liertes Glycerin....), Thixotropierungsmittel (Poly-
acrylate, Polyurethane, Cellulose-Derivate...), Ver-

1 laufs- und Benetzungsmittel (Natriumsalze von Poly-
acrylaten...) sowie Filmbildehilfsmittel (Phosphor-
säureester, Glykole). Die Gewichtsprozentangaben be-
ziehen sich jeweils auf die Gesamtzusammensetzung der
5 Lackkomponente I, also einschließlich evtl. anwesen-
dem Verdünnungsmittel.

Die Herstellung der Lackkomponente I und II erfolgt
in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten.
10 Mitunter ist es angezeigt, eine Komponente, falls sie
nicht in flüssiger Form anliegt, zunächst in einem
Lösungsmittel zu lösen und diese Lösung mit den übr-
igen Komponenten zu vermischen.

15 Die vorstehend beschriebene wäßrige Beschichtungszu-
sammensetzung läßt sich auch pigmentieren, wobei dann
die Lackkomponente I 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis
30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der
Lackkomponente I, Pigment enthält. Der jeweils opti-
20 male Pigmentgehalt hängt von der gewünschten Deck-
fähigkeit und dem eingesetzten Pigment ab und kann
vom Durchschnittsfachmann mit Hilfe von einfach
durchzuführenden Routineuntersuchungen gefunden wer-
den.

25

Zur Einarbeitung der Pigmente können einerseits die
verschiedenen Pigmente mit dem Bindemittel zusammen
angemahlen werden oder die Lackkomponente I wird als
Auflackgut für eine wäßrige Pigmentpaste verwendet.

30

Als Pigmente können alle anorganischen und organi-
schen Pigmente eingesetzt werden, die sowohl wasser-
benetzbar als auch bei den angewandten Temperaturen
nicht sublimierbar sind und die sich unter den Ver-
35 fahrens- und ph-Bedingungen nicht im Farbton verän-
dern.

1

Beispiele für geeignete Pigmente sind Titandioxid des Rutiltyps, gelbe, rote und schwarze Eisenoxide, Ruß und Phthalocyanine. Bevorzugt wird Titandioxid als 5 Pigment eingesetzt.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen wäßrigen Zweikomponentenlacken, falls erforderlich, auch Füllstoffe, wie z.B. Kieselsäure, verschiedene Talkum-, 10 Glimmer- und Kaolin-Typen sowie andere aluminium- und/oder magnesiumhaltige Silikate, Bariumsulfat usw., zugefügt werden. Die Füllstoffe werden in üblichen Mengen, bevorzugt zwischen 3 und 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I 15 eingesetzt.

Wenn besonders hohe Anforderungen an die Oberflächengüte der Folien bzw. der aus ihnen hergestellten Teile gestellt werden, beispielsweise im Falle von 20 Schrankfronten, können die beschichteten Folien mit einem konventionellen Lack mittels üblicher Lackiervorrichtungen beschichtet werden. Zur Überlackierung geeignet sind konventionelle säurehärtende Lacke, Lacke auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen sowie Lacke auf Basis von Polyurethanharzen. Diese Lacke sind bekannt und im Handel unter 25 verschiedenen Produktbezeichnungen erhältlich.

Die Holzlacke auf Basis von ungesättigten Polyestern 30 enthalten üblicherweise Wachs, organische Lösungsmittel, Styrol, ungesättigtes Polyesterharz sowie Mattierungsmittel und/oder andere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in jeweils üblichen Mengen. Derartige Holzlacke sind beispielsweise zusammengesetzt aus 0,2 35 bis 1,0 Teilen Paraffinwachs, 7,0 bis 15,0 Teilen Styrol, 3,0 bis 8,0 Teilen eines oder mehrerer orga-

1 nischer Lösungsmittel, 55,0 bis 70,0 Teilen ungesättigtem Polyesterharz sowie 10 bis 20 Teilen einer Siliciumdioxid-Paste und ggf. weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.

5 Die säurehärtenden Lacke enthalten üblicherweise neben Aminoplastharzen und Alkydharzen noch organisches Lösungsmittel, Wachs sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen. Derartige säurehärtende Holzlacke sind beispielsweise zusammengesetzt aus
10 15,0 bis 30,0 Teilen Aminoplastharz, bevorzugt Harnstoff-Formaldehydharz, 15,0 bis 30,0 Teilen organischem Lösungsmittel, 1,0 bis 3,0 Teilen Wachs, 0,5 bis 5,0 Teilen einer Alkoholkomponente und 35,0 bis 60,0 Teilen eines mittelöligen Alkydharzes.

15

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zweikomponentenlacke weisen den Vorteil auf, daß die resultierenden Beschichtungen (Finish-Folien, Endloskanten und Holzwerkstoffe) mit konventionellen Holzlacken über-
20 lackierbar sind und dabei auch ohne aufwendige Vorarbeiten und ohne den Zusatz von Weichmachern in hohen Anteilen eine sehr gute Haftung zum überlackierten Lack aufweisen. Außerdem weisen die resultierenden Beschichtungen, auch sie nicht mit einer weiteren
25 Lackschicht versehen wurden, gute Gebrauchseigenschaften, wie z.B. gute Kratzfestigkeit, gute Chemikalienbeständigkeit und eine gute Vergrauungsstabilität auf. Weiterhin ist eine emissionsarme Trocknung der Überzüge möglich.

30

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, sind alle Angaben über Teile und Prozentsätze Gewichtsangaben.

35

1

1. Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten werden
5 nach den üblichen Verfahren die hydroxylgruppenhaltigen Polyester 1 bis 2 sowie zum Vergleich die Polyester V1 bis V8 hergestellt, indem die einzelnen Komponenten in einem mit Rührer, Stickstoffzufuhr und beheizter Füllkörperkolonne ausgestatteten Reaktor
10 innerhalb von 6 h auf 200°C erhitzt werden, wobei entstehendes Reaktionswasser abdestilliert wird. Die Veresterung wird solange bei 200°C fortgesetzt, bis die in Tabelle 2 angegebenen Kennzahlen erreicht sind.

15 2. Zum Überlackieren der Finish-Folien eingesetzte konventionelle Lacke

2.1. Säurehärtender Lack

20 Es wird ein handelsüblicher säurehärtender Lack auf Basis von 15,0 bis 30,0 Teilen eines isobutanolveretherten Harnstoff-Formaldehydharzes mit einer Viskosität von 2,3 bis 3,3 Pas bei 23°C, 15,0 bis 30,0 Teilen Toluol, 1,0 bis 3,0 Teilen Wachs, 0,5 bis
25 5,0 Teilen Ethanol und 35,0 bis 60,0 Teilen eines mittelöligen Alkydharzes auf der Basis von Juvandolfettsäure, Phthalsäureanhydrid, Trimethylolpropan und Pentaerythrit mit einer Säurezahl von kleiner 15 mgKOH/g eingesetzt.

30

2.2 Ungesättigter Polyester-Lack

Es wird ein handelsüblicher Lack auf Basis eines ungesättigten Polyesters eingesetzt, der zusammenge-
35 setzt ist aus 0,2 bis 1,0 Teilen Paraffinwachs, 7,0 bis 15,0 Teilen Styrol, 3,0 bis 8,0 Teilen orga-

1 nischem Lösungsmittel, 10,0 bis 20,0 Teilen Siliciumdioxidpaste und 55,0 bis 70,0 Teilen ungesättigtem Polyesterharz auf Basis von Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure und Polypropylenglykol mit einer Säurezahl 5 von 35 bis 40 mgKOH/g.

Beispiel 1

Zunächst wird folgendermaßen eine Lackkomponente I-1 10 hergestellt:

75 Teile einer handelsüblichen 86%igen Lösung eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzes in Methanol/Ethanol

15 (Veretherungsalkohol Methanol Viskosität der Harzlösung 1,6 2,4 mPas bei 23°C) 1 Teil eines handelsüblichen Emulgators auf Basis eines ethoxilierten Phenolderivates, 19 Teile des Polyesters 1 und 5 Teile Ethanol werden unter Rühren vermischt.

20

100 Teile der so hergestellten Lackkomponente I-1 werden unter Rühren mit 20 Teilen einer wäßrigen p-Toluolsulfonsäure-Lösung aus 30 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 70 Teilen Wasser (Lackkomponente II-1)

25 versetzt.

Der so erhaltene Folienlackstrich wird mit entionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 25 s im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 23°C eingestellt und dann mittels eines Drahttrakels auf ein Imprägnat (Gewicht 30 des Imprägnats 85 g/m²) aufgetragen (Naßfilmstärke 30 µm) und anschließend 30 s bei 160°C im Umluftofen getrocknet. Danach wurde die erhaltene Folie verschiedenen Prüfungen bezüglich der Gebrauchseigenschaften unterzogen. Die Prüfergebnisse 35 sind in Tabelle 3 dargestellt.

Weiterhin wurde die erhaltene Folie unter Verwendung

1 eines Harnstoffleims bei einer Temperatur von 150°C
und einer Anpresskraft von 5 kp während einer Zeit
von 30 s auf eine Spanplatte verpreßt.
Auf diesen Verbund wurden anschließend 60 g/m²
5 (naß) von dem konventionellen säurehärtenden Lack 2.1
bzw. in einem zweiten Versuch 100 g/m² (naß) von
dem konventionellen Polyester-Lack 2.2 aufgetragen.
Nach 24 h Trocknung bei Raumtemperatur wurde die Haf-
tung dieses konventionellen Lackes auf der Folienbe-
10 schichtung durch die Gitterschnittprüfung bestimmt.
Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 2

15

Es wird analog Beispiel 1 eine Lackkomponente I-2
hergestellt, allerdings mit dem Unterschied, daß
statt 19 Teilen des Polyesters 1 nun 19 Teile des Po-
lyesters 2 eingesetzt werden. Die weitere Herstellung
20 des Foliendeckstrichs 2, die Applikation und Aushär-
tung erfolgen analog Beispiel 1. Die Prüfergebnisse
der Folie sind ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt.
Die Herstellung des Verbundes der Folie mit einer
Spanplatte sowie der Überlackierung mit einem säure-
25 härtenden Lack bzw. mit einem Lack auf Basis eines
ungesättigten Polyesters und die Prüfung des Verbun-
des erfolgen analog Beispiel 1. Die Ergebnisse der
Haftungsprüfung sind in Tabelle 4 dargestellt.

30 Vergleichsbeispiele 1 bis 8

Es werden analog Beispiel 1 verschiedene Lackkompo-
nenten I-V1 bis I-V8 hergestellt, allerdings mit dem
35 Unterschied, daß statt 19 Teilen des Polyesters 1 nun
19 Teile der Polyester V1 bis V8 eingesetzt werden.

1 Die Prüfung der Überlackierbarkeit und Weiterverarbeitung der Folien erfolgt analog Beispiel 1. Die Prüfung der Gebrauchseigenschaften der nicht überlackierten Folie erfolgt bei Beispiel 5 V 7 ebenfalls analog Beispiel 1. Die entsprechenden Prüfergebnisse sind in den Tabellen 3 und 5 zusammengestellt.

Beispiel 3

10

Es wird zunächst eine Lackkomponente I-3 hergestellt, indem 30 Teile eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Harnstoff-Formaldehydharzes (97,5 %ig in Methanol; Veretherungsalkohol = Methanol, Viskosität bei 15 23°C = 2,5 - 3,7 mPas), 30 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen handelsüblichen Melamin-Formaldehydharzes, 20 Teile des Polyesters 1, 5 Teile Dipropylenglykolmonomethylether, 5 Teile eines handelsüblichen Mattierungsmittels unter Rühren vermischt. Die erhaltene Mischung wird dann mit 10 Teilen Wasser vermischt.

100 Teile der so hergestellten Lackkomponente I-3 werden unter Rühren mit 15 Teilen der in Beispiel 1 25 beschriebenen Lackkomponente II-1 versetzt. Der so erhaltene Foliendeckanstrich 3 wird mit entionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 25 s im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 23°C eingestellt. Die Applikation und Härtung des so erhaltenen Foliendeckstrichs 30 3, die Prüfung der resultierenden Folie sowie deren Weiterverarbeitung erfolgen analog Beispiel 1. Die entsprechenden Prüfergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 dargestellt.

1

Beispiel 4

Es wird zunächst eine Lackkomponente I-4 hergestellt,
5 indem 35 Teile eines handelsüblichen mit Methanol
verethertem Melamin-Formaldehydharzes (100%ig, Visko-
sität bei 23°C 3600 - 6900 mPas), 40 Teile des in
Beispiel 3 beschriebenen handelsüblichen wasserver-
dünnbaren Harnstoff-Formaldehydharzes, 16 Teile des
10 Polyesters 1, 4 Teile eines handelsüblichen
Mattierungsmittels unter Rühren vermischt. Dann wer-
den 15 Teile entionisiertes Wasser und 10 Teile Bu-
tylglykol zugefügt.
100 Teile der so hergestellten Lackkomponente I-4
15 werden unter Rühren mit 10 Teilen einer wäßrigen Lö-
sung aus 35 Teilen Wasser, 25 Teilen Dimethylethanol-
amin und 40 Teilen p-Toluolsulfonsäure (Lackkomponen-
te II-2) versetzt. Der so erhaltene Foliendeckstrich
4 wird mit entionisiertem Wasser auf eine Viskosität
20 von 25 s im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 23°C einge-
stellt. Die Applikation und Härtung des so erhaltenen
Foliendeckstrichs 4, die Prüfung der resultierenden
Folie sowie deren Weiterverarbeitung erfolgen analog
Beispiel 1. Die entsprechenden Prüfergebnisse sind in
25 den Tabellen 3 und 4 dargestellt.

Beispiel 5

Es wird zunächst eine Lackkomponente I - 5 herge-
30 stellt, indem 15 Teile eines handelsüblichen mit
Methanol verethertem Melamin-Formaldehydharzes
(100%ig, Viskosität bei 23°C 3600 -6900 mPas), 40
Teile des in Beispiel 3 beschriebenen handelsüblichen
wasserverdünnbaren Harnstoff-Formaldehydharzes, 16
35 Teile des Polyesters 1, 4 Teile eines handelsüblichen
Mattierungsmittels unter Rühren vermischt. Dann wer-

1 den 15 Teile entionisiertes Wasser und 10 Teile Butylglykol zugefügt.

100 Teile der so hergestellten Lackkomponente I - 5 wurden unter Rühren mit 7,5 Teilen einer wäßrigen Lösung aus 50 Teilen entionisiertem Wasser und 50 Teilen Phosphorsäure (Lackkomponente II-3) versetzt. Der so erhaltene Foliendeckstrich 5 wird mit entionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 25 s im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 23°C eingestellt. Die Applikation und Härtung des so erhaltenen Foliendeckstrichs 5, die Prüfung der resultierenden Folie sowie deren Weiterverarbeitung erfolgen analog Beispiel 1. Die entsprechenden Prüfergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 dargestellt.

15

20

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polyester 1 und 2 sowie V1 bis V8 in Molen

Beispiel	1	2	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
Maleinsäureanhydrid	1,0	1,0	1,0	0,5	-	1,0	-	1,0	1,0	-
Bernsteinsäureanhydrid	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	0,25
Glutarsäure	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	0,5
Adipinsäure	-	-	-	-	1,0	-	0,25	-	-	0,25
Phthalsäureanhydrid	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
Diethylenglykol	-	-	0,9	1,5	-	-	-	-	0,9	-
Triethylenglykol	1,0	0,25	-	-	1,5	1,5	1,0	1,5	-	0,25
Polyethylenglykol 400 ¹⁾	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	0,15
Polyethylenglykol 1500 ¹⁾	-	-	0,03	-	-	-	-	-	0,03	-
TMPD-Glykol ²⁾	-	0,75	-	-	-	0,5	-	-	-	0,75
DMC ³⁾	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Neopentylglykol	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
Diallylphthalat in Gew.-% ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1) bezogen auf Gesamtgewicht von Polyesterpolyol und Diallylphthalat

¹Erläuterungen zu Tabelle 1:

- 1) Polyethylenglykol 400 bzw. 1500 ist Polyethylen-
glykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht
5 von 400 bzw. 1500
- 2) 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol
- 3) 1,4-Dimethylolcyclohexan
10

Erläuterungen zu Tabelle 2:

- 1) theoretisch berechnete OH-Zahl, unter der Vor-
15 aussetzung von 0 % Glykolverlust und von keinen
Nebenreaktionen
- 2) theoretisch berechnetes M_n , unter der Voraus-
setzung von 0 % Glykolverlust und von keinen Ne-
benreaktionen
- 20 3) Gemessen bei 23°C (mit dem ICI-Platte-Kegel-Vis-
kosimeter)
- 4) Viskosität einer 80 %igen Lösung in Butylglykol
bei 23°C
- 5) Viskosität einer 60 %igen Lösung in Butylglykol
25 bei 23°C

30

35

Tabelle 2: Kennzahlen der Polyester 1 und 2 sowie V1 bis V8

Beispiel	1	2	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
Festkörper (1 h/130°C)	> 97	> 99	> 98	> 98	> 98	83	97	83	70	97
Säurezahl (mgKOH/g)	25	28	35	30	25	9	< 2	6	35	< 2
OH-Zahl (mgKOH/g) ¹⁾	82	86	< 20	240	190	304	178	314	< 20	58
M _n ²⁾	1050	980	2700	420	520	360	620	350	2700	1900
Viskosität ³⁾ (dPas)	2,3 ⁴⁾	2,8 ⁴⁾	-	4,5 ⁵⁾	1,4 ⁵⁾	1,8 ⁵⁾	3,4 ⁵⁾	1,9 ⁵⁾	-	4,0 ⁵⁾
Menge a ₁ (Mol-%)	100	100	100	50	-	100	25	100	100	25
Menge a ₂ (Mol-%)	-	-	-	-	100	-	50	-	-	50
Menge a ₃ (Mol-%)	-	-	-	50	-	-	25	-	-	25
Menge b ₁ (Mol-%)	87	21,8	96,8	100	100	75	66,7	75	96,8	21,8
Menge b ₂ (Mol-%)	13	13,0	3,2	-	-	-	-	-	3,2	13,0
Menge b ₃ (Mol-%)	-	65,2	-	-	-	25	33,3	25	-	65,2

26

35
30
25
20
15
10
5
1

27

Tabelle 3: Gebrauchseigenschaften der nicht überlackierten Folie

Beispiel	1	2	3	4	5	V7
Glanz (60°) direkt nach Härtung	13 E	13 E	11 E	7 E	4 E	13 E
Glanz (60°) nach Lagerung ¹⁾	13 E	13 E	11 E	7 E	4 E	10 E
Vergrauungsbest. ²⁾	0	2	1	1	0	5
Kratzfestigkeit ³⁾	6 DH	4 DH	5 DH	5 DH	4 DH	1 DH

1 Erläuterungen zu Tabelle 3

- 5 1) Der Lack wird mit einem Rakel (30 μ m) auf ein Imprägnat (75 g/m²) appliziert und bei 160°C 30 Sek. im Umluftofen getrocknet. Die Dekorfolie wird halbiert. Eine Hälfte wird in einer Polyethylenfolie bei RT gelagert, die
10 andere Hälfte 5 Tage bei 45°C im Umluftofen. Anschließend wird der Glanzgradunterschied der beiden Folienhälften beurteilt.
- 15 2) Die Vergrauungsstabilität wird folgendermaßen geprüft:
- 20 Der Lack wird auf einem dunklen, vorzugsweise schwarzen Imprägnat (85 g/m²) appliziert bei 160°C, 30 Sekunden im Umluftofen getrocknet und bei 150°C unter 5 kp Druck innerhalb von 30 Sekunden auf eine Spanplatte verpreßt. Die Lackoberfläche wird auf einen 500 ml Erlenmeyerkolben gelegt, der zu 1/3 mit Wasser gefüllt ist. Das Wasser wird zum Sieden erhitzt. Nach 5 Minuten
25 Einwirkung von Wasserdampf wird die Fläche heruntergenommen und die Vergrauung nach weiteren 5 Minuten beurteilt (5 = deutliche Vergrauung, 0 = keine Vergrauung).
- 30 3) Die Prüfung der Kratzfestigkeit erfolgt, indem der Lack auf einem dunklen, vorzugsweise schwarzen Imprägnat (85 g/m²) appliziert, bei 160°C 30 s im Umluftofen getrocknet und bei 150°C unter 5 kp Druck innerhalb von 30 s auf
35 eine Spanplatte verpreßt wird. Danach wird ein Holzspatel in Doppelhüben über die Lackoberfläche bewegt, bis die Oberfläche verletzt ist. Angegeben ist die jeweilige Zahl der Doppelhübe (DH).

35
30
25
20
15
10
5
1

Tabelle 4: Haftung konventioneller Holzlacke auf dem Foliendeckstrich

Beispiel	1	2	3	4	5
Gitterschnitt ¹⁾					
SH-Lack ²⁾	1	1	1	1	1
Gitterschnitt ¹⁾					
UP-Lack ³⁾	1	2	1	2	1

- 1) 1 = sehr gute Haftung; 5 = mangelhafte Haftung
- 2) säurehärtender Holzlack
- 3) Holzlack auf Basis eines ungesättigten Polyesters

1

30

5

Tabelle 5: Haftung konventioneller Holzlacke auf dem Foliendeckstrich

10

15

20

25

30

35

Beispiel	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
Gitterschnitt ¹⁾								
SH-Lack ²⁾	4	4	5	3	5	4	2	5
Gitterschnitt ¹⁾								
UP-Lack ³⁾	5	5	5	4-5	5	5	2	5

1) 1 = sehr gute Haftung; 5 = mangelhafte Haftung

2) säurehärtender Holzlack

3) Holzlack auf Basis eines ungesättigten Polyesters

1

5

Zusammenfassung der Prüfergebnisse:

Während bei den Beispielen 1 bis 5 stets eine gute
10 Haftung und Überlackierbarkeit gegeben ist, erreicht
man bei den Vergleichsbeispielen nur durch Zusatz ei-
nes hohen Anteils Diallylphthalat als Weichmacher ei-
ne gute Überlackierbarkeit. Ein hoher Anteil an
Weichmacher führt jedoch unter den in der Praxis übl-
15 ichen Trocknungsbedingungen zu Emissionen in Form ei-
nes bläulichen Rauchs.

Weiterhin ist in den Tabellen 3 und 4 zu erkennen,
daß die resultierenden Beschichtungen der Beispiele 1
bis 5 sehr gute Gebrauchseigenschaften, insbesondere
20 eine gute Glanzbeständigkeit, Vergrauungsbeständig-
keit und gute Kratzfestigkeit aufweisen, so daß diese
Folien auch ohne weitere Überlackierung eingesetzt
werden können und dann gute Eigenschaften aufweisen.
Bei dem Vergleichsbeispiel 7, bei dem ein hoher
25 Weichmacheranteil Rezeptbestandteil ist, treten Pro-
bleme bezüglich Kratzfestigkeit, Vergrauungsbestän-
digkeit und Glanzbeständigkeit auf, die die prak-
tische Verwendbarkeit derartiger Folien ohne weitere
Überlackierung weit einschränken.

30

35

1

Patentansprüche:

5

1. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung, insbesondere zur Beschichtung von Finish-Folien und Endloskanten, enthaltend eine Lackkomponente I, die

10

A) 15 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I, eines oder mehrerer wasserverdünnter Melamin- und/oder Harnstoffharze

15

B) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I, eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Polyester sowie

20

C) ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und

25

D) ggf. Verdünnungsmittel

enthält und eine Lackkomponente II, die 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C, eines sauren Härtungskatalysators enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die als Komponente B eingesetzten Polyester hergestellt worden sind aus

30

a) 33 bis 55 Mol-% Dicarbonsäuren und

35

b) 67 bis 45 Mol-% Di- und/oder Polyolen,

- 1 wobei die Dicarbonsäurekomponente a eine Mischung
aus
- 5 a_1) 50 bis 100 Mol-% mindestens einer olefi-
nisch ungesättigten, aliphatischen Dicar-
bonsäure
- a_2) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer gesättig-
ten, aliphatischen Dicarbonsäure und
- 10 a_3) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer aroma-
tischen Dicarbonsäure
- und die Di- und/oder Polyolkomponente b eine
15 Mischung aus
- b_1) 20 bis 90 Mol-% mindestens eines monomeren
und/- oder oligomeren Glykols mit 2 bis 4
C-Atomen pro Glykolsegment und mit zahlen-
20 mittleren Molekulargewichten kleiner gleich
200
- b_2) 5 bis 30 Mol-% mindestens eines polymeren
Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolseg-
25 ment und mit einem zahlenmittleren Moleku-
largewicht zwischen 300 und 1000 und
- b_3) 0 bis 70 Mol-% mindestens eines Polyols mit
2 bis 4 OH-Gruppen und mit 4 bis 10 C-Ato-
30 men pro Molekül, ausgenommen die als Kompo-
nente b_1 eingesetzten Glykole
- ist, mit der Maßgabe, daß sowohl die Summe der
Anteile der Komponenten a_1 bis a_3 als auch
die Summe der Anteile der Komponenten b_1 bis
35 b_3 als auch die Summe der Anteile der Komponen-
ten a und b jeweils für sich 100 Mol-% betragen.

- 1 2. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäurekomponente a zu 100 Mol-% aus der Komponente a_1 besteht.
- 5 3. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Di- und/oder Polyolkomponente aus
- 10 b_1) 25 bis 50 Mol-% der Komponente b_1 ,
 b_2) 5 bis 20 Mol-% der Komponente b_2 und
 b_3) 45 bis 70 Mol-% der Komponente b_3
besteht.
- 15 4. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Diund/oder Polyolkomponente b aus
- 20 b_1) 75 bis 90 Mol-% der Komponente b_1 und
 b_2) 10 bis 25 Mol-% der Komponente b_2
besteht.
- 25 5. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die als Komponente B eingesetzten Polyester hergestellt worden sind aus
- 30 a) 43 bis 48 Mol-% Dicarbonsäure und
b) 57 bis 52 Mol-% Di- und/oder Polyol.
- 35 6. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A mit Methanol veretherte Melamin-Formaldehydharze und/oder mit Methanol veretherte Harnstoffharze eingesetzt werden.

1

7. Verfahren zum Beschichten von Finish-Folien und Endloskanten, bei dem

5 I) eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung appliziert wird, enthaltend eine Lackkomponente I und eine Lackkomponente II, die bevorzugt unmittelbar vor der Applikation gemischt werden,

10

II) der resultierende Naßfilm während einer Zeit von 8 bis 50 s bei einer Temperatur zwischen 90 und 200°C eingebrannt wird,

15 III) die resultierende Beschichtung ggf. mit einem weiteren Lack überlackiert wird,

wobei die Lackkomponente I

20 A) 15 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I, eines oder mehrerer wasserverdünnter Melamin- und/oder Harnstoffharze

25

B) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackkomponente I, eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Polyester sowie

30

C) ggf. Pigmente und/oder Füllstoff sowie ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und

D) ggf. Verdünnungsmittel

35

1

enthält und die Lackkomponente II 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C, eines sauren Härtungskatalysators enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die als Komponente B eingesetzten Polyester hergestellt worden sind aus

5

10

- a) 33 bis 55 Mol-% Dicarbonsäuren und
- b) 67 bis 45 Mol-% Di- und/oder Polyolen,

wobei die Dicarbonsäurekomponente a eine Mischung aus

15

- a₁) 50 bis 100 Mol-% mindestens einer olefinisch ungesättigten, aliphatischen Dicarbonsäure

20

- a₂) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer gesättigten, aliphatischen Dicarbonsäure und
- a₃) 0 bis 50 Mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure

25

und die Di- und/oder Polyolkomponente b eine Mischung aus

30

- b₁) 20 bis 90 Mol-% mindestens eines monomeren und/- oder oligomeren Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und mit zahlenmittleren Molekulargewichten kleiner gleich 200

35

- b₂) 5 bis 30 Mol-% mindestens eines polymeren Glykols mit 2 bis 4 C-Atomen pro Glykolsegment und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 und

- 1
- b₃) 0 bis 70 Mol-% mindestens eines Polyols mit
2 bis 4 OH-Gruppen und mit 4 bis 10 C-Atomen pro Molekül, ausgenommen die als Komponente b₁ eingesetzten Glykole
- 5 ist, mit der Maßgabe, daß sowohl die Summe der Anteile der Komponenten a₁ bis a₃ als auch die Summe der Anteile der Komponenten b₁ bis b₃ als auch die Summe
- 10 der Anteile der Komponenten a und b jeweils für sich 100 Mol-% betragen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäurekomponente a zu 100
- 15 Mol-% aus der Komponente a₁ besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Di- und/oder Polyolkomponente b aus
- 20 b₁) 25 bis 50 Mol-% der Komponente b₁,
b₂) 5 bis 20 Mol-% der Komponente b₂ und
b₃) 45 bis 70 Mol-% der Komponente b₃
- 25 besteht.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäurekomponente a zu 100 Mol-% aus der Komponente a₁ und
- 30 die Di- und/oder Polyolkomponente b aus
b₁) 75 bis 90 Mol-% der Komponente b₁ und
b₂) 10 bis 25 Mol-% der Komponente b₂
- 35 besteht.

1

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die als Komponente B eingesetzten Polyester hergestellt worden sind aus

5

- a) 43 bis 48 Mol-% Dicarbonsäure und
- b) 57 bis 52 Mol-% Di- und/oder Polyol.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A mit Methanol veretherte Melamin-Formaldehydharze und/oder Methanol veretherte Harnstoffharze eingesetzt werden.

13. Finish-Folie oder Endloskante, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem der Verfahren nach Anspruch 7 bis 12 beschichtet worden ist.

14. Verwendung der Finish-Folien oder Endloskanten nach Anspruch 13 zur Verleimung mit Span- oder Hartfaserplatten.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP91/00059

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ : C09D 161/20, C09D 167/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched †		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C09D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ††	Relevant to Claim No. ‡‡
A	DE, A, 2011537 (BARVY A LAKY) 24 September 1970, see the whole document —	1-6
A	DE, A, 2316158 (BASF FARBEN + FASERN AG) 3 October 1974, see the whole document —	1-14
A	DE, C2, 3119380 (HÜLS AG) 22 June 1989, see the whole document —	1-6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ††</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
26 March 1991 (26.03.91)		16 April 1991 (16.04.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/00059**

SA 43415

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/02/91
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2011537	24/09/70	AT-A- 300989 FR-A- 2037956 SE-B-C- 374385	15/07/72 31/12/70 03/03/75
DE-A- 2316158	03/10/74	NONE	
DE-C2- 3119380	22/06/89	NONE	

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00059

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 D 161/20, C 09 D 167/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	DE, A, 2011537 (BARVY A LAKY) 24 September 1970, siehe Dokument insgesamt --	1-6
A	DE, A, 2316158 (BASF FARBEN + FASERN AG) 3 Oktober 1974, siehe Dokument insgesamt --	1-14
A	DE, C2, 3119380 (HÜLS AG) 22 Juni 1989, siehe Dokument insgesamt -- -----	1-6
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. März 1991		16 APR 1991
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		MISS J. TAZELAAR

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/00059

SA 43415

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/02/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 2011537	24/09/70	AT-A- 300989 FR-A- 2037956 SE-B-C- 374385	15/07/72 31/12/70 03/03/75
DE-A- 2316158	03/10/74	KEINE	
DE-C2- 3119380	22/06/89	KEINE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82